

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

148 090

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 87 02 19 /P. 264196/

Pierwszeństwo 86 02 19 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 88 04 28

Opis patentowy opublikowano: 1989 11 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C08F 36/00
C08F 2/02

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Goodyear Tire and Rubber Company,
Akron /Stany Zjednoczone Ameryki/

SPOSÓB POLIMERYZACJI BUTADIENU - 1,3 W MASIE

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzacji butadienu - 1,3 w masie.

Polimeryzacja w masie polega na bezpośredniej przemianie ciekłego monomeru w polimer. Procesy polimeryzacji w masie prowadzi się zazwyczaj dodając inicjator do prostego jednorodnego układu zawierającego jeden lub większą liczbę monomerów. Polimery wytworzone w takich procesach polimeryzacji w masie mogą, ale nie muszą być rozpuszczalne w odpowiadających im monomerach, które w związku z tym mogą być stosowane jako środowisko reakcji. Tak np. poliizopren jest dość dobrze rozpuszczalny w izoprenie, a polipentadien jest dość dobrze rozpuszczalny w 1,3-pentadienie, podczas gdy polibutadien o dużej zawartości wiązań cis-1,4 nie jest zbyt dobrze rozpuszczalny w monomerze; to jest butadien-1,3.

Główna zaleta procesu polimeryzacji w masie związana jest z tym, że nie stosuje się w nim rozpuszczalnika. W związku z tym eliminuje się koszty związane z odzyskiwaniem i zwracaniem rozpuszczalnika. Jedną z wad reakcji polimeryzacji w masie stanowi trudność regulacji temperatury reakcji podczas polimeryzacji. W próbach polimeryzacji wielu rodzajów monomerów w masie następowało całkowite wykniesienie się reakcji spod kontroli. Ze względu na tę trudność polimeryzacja w masie nie została powszechnie wykorzystana do wytwarzania kauczuków w skali przemysłowej.

Koncepcja wytwarzania syntetycznych kauczuków metodą polimeryzacji w masie nie jest nowa. Wiadomo, że syntetyczne kauczuki otrzymywać można przez polimeryzację monomerów dienowych bez udziału rozpuszczalnika. Syntetyzowano polibutadien i polidwumetylobutadien w masie stosując metale alkaliczne jako katalizatory w procesie periodycznym. Polibutadien można również wytwarzać dodając katalizator do małych butelek do polimeryzacji zawierających monomer butadienowy. Ze względu na silnie egzotermiczny charakter takich reakcji polimeryzacji w masie nie jest rzadkością, że takie butelki do polimeryzacji w masie w małej skali rozrywają się. Ponieważ takie reakcje polimeryzacji w masie w zasadzie przebiegają w sposób niekontrolowany, jednorodność polimeru jest bardzo mała, częstym problemem jest tworzenie się żelu, a regulacja masy cząsteczkowej jest bardzo utrudniona. Z tych powodów polimeryzacja butadienu-1,3 w masie do polibutadienu nie była powszechnie uważana za możliwą do przeprowadzenia w skali

przemysłowej. Odzyskiwanie i zawracanie rozpuszczalnika znacznie zwiększa koszt wytwarzanego kauczuku, a ponadto może powodować problemy związane z ochroną środowiska. Odzyskiwanie i wydzielanie kauczuku z rozpuszczalnika również wymaga dodatkowej obróbki i urządzeń; co jeszcze bardziej zwiększa cenę kauczuku. Oczyszczanie zawracanych rozpuszczalników może również być bardzo kosztowne, a ponadto zawsze istnieje niebezpieczeństwo, że rozpuszczalnik w dalszym ciągu będzie zawierał zanieczyszczenia, które będą zatrzymywać katalizator polimeryzacji. Tak np. benzen i toluen mogą tworzyć arenowe kompleksy z katalizatorem, które zmniejszają szybkość polimeryzacji, co w efekcie może doprowadzić do powstawania polimerów o mniejszych masach cząsteczkowych.

Zaproponowano kontrolowanie przebiegu polimeryzacji w masie poprzez zastosowanie urządzenia do chłodzenia strefy reakcyjnej, umożliwiające kontrolowane odparowanie i usuwanie części ciekłego reagentu z tej strefy reakcyjnej. Sposób taki określa się czasami jako samochłodzenie. Opis zastosowania samochłodzenia w procesie polimeryzacji w masie podano w opisie patentowym St.Zjedn.Ameryki nr 3 458 490.

Opisanym tam sposobem roztwór polibutadienu w butadienie wytwarza się w reaktorze do polimeryzacji w roztworze, wyposażonym w mieszadło spiralne. Jednakże tylko 35% butadienu wprowadzonego do reaktora ulega przemianie w polimer. Do usuwania nieprzereagowanego monomeru z wytworzonego polibutadienu zastosowano odpędzanie z parą wodną.

Inny sposób polimeryzacji w masie, w którym wykorzystuje się samochłodzenie do regulacji pienienia, podano w opisie patentowym St.Zjedn.Ameryki nr 3 770 710. Sposobem ujawnionym w tym opisie patentowym prowadzi się proces obejmujący początkowo polimeryzację w temperaturze zasadniczo nie przekraczającej 50°C do uzyskania roztworu polimeru w monomerze o zawartości substancji stałych zaledwie 20 - 40%, po czym kontynuuje się polimeryzację tego roztworu polimeru w monomerze w odrębnym reaktorze w temperaturze 50 - 150°C. W opisanym procesie stosuje się katalizator zawierający lit, przy czym podczas polimeryzacji następuje wzrost lepkości Mooney'a powstałego polimeru. Nieoczekiwanie stwierdzono, że zawierający nikiel układ katalityczny można stosować w prowadzonym na dużą skalę procesie ciągłej polimeryzacji butadienu-1,3 uzyskując duży stopień przemiany do polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4, o równomiernej masie cząsteczkowej. W polibutadienie o dużej zawartości wiązań cis-1,4 co najmniej 85% merów butadienowych w polimerze ma strukturę izomeru cis-1,4. Stwierdzono, że polibutadien o dużej zawartości wiązań cis-1,4, wytworzony tym sposobem, ma również taką samą mikrostrukturę jak polibutadien o dużej zawartości wiązań cis-1,4 wytworzony w obecności zawierających nikiel układów katalitycznych w procesie polimeryzacji w roztworze.

Sposób polimeryzacji butadienu-1,3 w masie do polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4, metodą ciągłą, polega według wynalazku na tym, że do reaktora wprowadza się butadien-1,3, katalizator zawierający związek glinoorganiczny będący trójetyloglinem lub trójizobutyloglinem, rozpuszczalny związek zawierający nikiel, będący heptanokarboksylenem niklu lub naftenianem niklu, i związek zawierający fluor, będący dwubutyloeteratem lub dwuetyloeteratem trójfluorku boru albo dwubutyloeteratem fluorowodoru, przy czym stosunek molowy związku glinoorganicznego do rozpuszczalnego związku zawierającego nikiel wynosi od około 0,3:1 do około 300:1, stosunek molowy związku zawierającego fluor do rozpuszczalnego związku zawierającego nikiel wynosi od około 0,5:1 do około 200:1, a stosunek molowy związku zawierającego fluor do związku glinoorganicznego wynosi od około 0,4:1 do około 10:1, a także wprowadza się regulator masy cząsteczkowej, którym jest buten-1 i/lub 4-winylocykloheksen-1 i prowadzi się polimeryzację do uzyskania stopnia przemiany wynoszącego co najmniej 60% w warunkach chłodzenia przez odparowanie wystarczającego do utrzymania temperatury 10-130°C, przy czym czas przebywania reagentów wynosi od 15 sekund do 15 minut, po czym odprowadza się polibutadien o dużej zawartości wiązań cis-1,4.

Prowadząc polimeryzację w masie sposobem według wynalazku osiąga się liczne istotne i bardzo cenne korzyści. Tak np. sposobem według wynalazku proces polimeryzacji prowadzi się bardzo szybko. Stopień przemiany wynoszący 60-100% uzyskać można już w ciągu zaledwie 5 - 10 minut, w przeciwieństwie do bardziej znanych sposobów polimeryzacji, w których tak wysoki stopień przemiany uzyskuje się zazwyczaj dopiero po upływie czasu 1,5 - 30 godzin.

Sposobem według wynalazku praktycznie można łatwo otrzymać polimery o względnie jednorodnych lub równomiernych masach cząsteczkowych. Dzieje się więc odwrotnie niż w przypadku procesów polimeryzacji w masie prowadzonych z zastosowaniem katalizatorów żyjących, takich jak butylolit, lub katalizatorów "pseudo-żyjących", takich jak metale ziem rzadkich, które można zastosować w procesach polimeryzacji butadienu w masie, ale w obecności których uzyskuje się polimery, których masy cząsteczkowe są zależne od stopnia przemiany, czasu przebywania w strefie reakcyjnej itp.

Zastosowanie takich żyjących katalizatorów jest również niepożądane z tego względu, że wytwarzany polimer o dużej masie cząsteczkowej stwarza poważne problemy produkcyjne, np. powoduje zatykanie się reaktora do polimeryzacji w masie. Wszystkie takie problemy można obejść wykorzystując sposób według wynalazku, gdyż wytwarzać można polibutadieny o dowolnej żądanej masie cząsteczkowej, równocześnie uzyskując bardzo duży stopień przemiany dochodzący do 100%. Tak więc wytwarzać można polimery do konkretnych zastosowań, wymagających znacznie różniących się mas cząsteczkowych, po prostu przez modyfikację sposobu według wynalazku bez ograniczenia stopnia przemiany.

Cenną zaletą sposobu według wynalazku jest również to, że jedynie niewielka ilość butadienu musi znajdować się w strefie reakcyjnej. Stosowane reaktory wymagają jedynie minimalnej konserwacji, gdyż są to urządzenia samoczyszczące się. Na dodatek odpędzanie z parą wodną nie jest konieczne do usunięcia lotnych substancji organicznych z wytworzonego polibutadienu, gdyż do usuwania takich substancji organicznych z wytwarzanego kauczuku wykorzystać można wytłaczarkę odgazowującą. Biorąc pod uwagę, iż możliwe jest uzyskanie bardzo dużego stopnia przemiany, w każdym przypadku ilość lotnych związków organicznych, takich jak monomer jest minimalna. Jest to oczywiście spowodowane tym, że stosowane środowisko reakcji jest zasadniczo bezrozpuszczalnikowe, to znaczy, że zawiera ono nie więcej niż około 10% związków organicznych będących rozpuszczalnikami polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4, w przeliczeniu na całkowitą masę środowiska reakcyjnego. W większości przypadków środowisko reakcyjne zawiera mniej niż 4% wagowe rozpuszczalników polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4, lub praktycznie wcale nie zawiera rozpuszczalników.

Kompleksy, to jest dwubutyloeterat i etyloeterat określone powyżej /związki addycyjne trójfluorku boru lub fluorowodoru z eterem butylowym lub etylowym/, stanowiące składnik układu katalitycznego wytwarza się zazwyczaj przepuszczając gazowy trójfluorek boru lub fluorowodor przez odpowiednią ilość środka kompleksującego, to jest odpowiedniego eteru. Należy to wykonywać bez dostępu wilgoci, zwracając przy tym uwagę, aby temperatura nie wzrosła powyżej około 37,7°C. W większości przypadków kompleksy trójfluorku boru i fluorowodoru wytwarza się w temperaturze pokojowej. Inny możliwy sposób może polegać na rozpuszczeniu fluorowodoru lub środka kompleksującego w odpowiednim rozpuszczalniku, a następnie dodaniu drugiego składnika. Jeszcze inny sposób mieszania może polegać na rozpuszczeniu środka kompleksującego w rozpuszczalniku, a następnie barbotowaniu gazowego fluorowodoru lub trójfluorkiem boru przez układ, aż cały środek kompleksujący przereaguje z fluorowodorem lub trójfluorkiem boru. Stężenie można oznaczyć na podstawie przyrostu masy lub przez miareczkowanie chemiczne. Stosowany trójskładnikowy układ katalityczny można wstępnie przygotować. Jeśli układ katalityczny jest wstępnie przygotowany, utrzymuje on wysoki poziom aktywności w ciągu długiego okresu czasu. Zastosowanie takiego wstępnie przygotowanego układu katalitycznego prowadzi w efekcie do wytworzenia jednorodnego produktu polimerycznego. Takie wstępnie przygotowane układy katalityczne wytwarza się w obecności jednego lub większej liczby środków wstępnie formujących wybranych z grupy obejmującej monocolefiny, niesprężone dwuolefiny, sprężone dwuolefiny, cykliczne niesprężone monocolefiny, węglowodory acetylenowe, trójolefiny, etery winylowe i nitryle aromatyczne.

Do reprezentatywnych przykładowych olefin, które można stosować jako środki wstępnie formujące przy wytwarzaniu stabilizowanych katalizatorów, należy trans-buten-2, mieszanina cis- i trans-penten-2 oraz cis-panten-2. Do niesprężonych dwuolefin, które można zastosować jako środki wstępnie formujące, należy cis-heksadien-1,4, heptadien-1,5, oktadien-1,7 itp. Do reprezentatywnych przykładowych cyklicznych niesprężonych wieloolefin, które można zastoso-

wać, należy cyklooktadien-1,5, cyklododekatrien-1,5,9 i 4-winylocykloheksen-1. Do reprezentatywnych przykładowych węglowodorów acetylenowych, które można stosować jako środki wstępnie formujące, należy metyloacetylen, etyloacetylen, butyn-2, pentyn-1, pentyn-2, oktyl-1 oraz fenyloacetylen. Do trójolefin, które można stosować jako środki wstępnie formujące, należy heksatrien-1,3,5, heptatrien-1,3,5, oktatrien-1,3,6, 5-metyloheptatrien-1,3,6 itp. Do reprezentatywnych przykładowych podstawionych sprzężonych olefin- które można zastosować, należy 1,4-dwufenylobutadien, mircen /7-metylo-3-metylenooktadien-1,6 itp. Eter etyloowo-winyłowy i eter izobutyloowo-winyłowy stanowią reprezentatywne przykłady eterów alkilowo-winyłowych, które można zastosować jako środki wstępnie formujące. Reprezentatywnym przykładem aromatycznego nitrilu, który można zastosować jest benzonitryl. Reprezentatywne przykłady sprzężonych dwuolefin, które można zastosować, stanowi butadien-1,3, izopren i pentadien-1,3. Korzystnym środkiem wstępnie formującym jest butadien-1,3.

Sposób wytwarzania wstępnie uformowanego katalizatora tak, aby wykazywał on dużą aktywność i był względnie trwały chemicznie, polega na dodaniu związku glinoorganicznego i środka wstępnie formującego do środowiska rozpuszczalnika przed wprowadzeniem związku niklu. Do roztworu dodaje się następnie najpierw związek niklu, a potem związek fluoru. Alternatywnie wymieszać można środek wstępnie formujący i związek niklu, po czym dodaje się najpierw związek niklu, a następnie związek fluoru. Stosować można inną kolejność dodawania składników, ale uzyskuje się wówczas zasadniczo mniej korzystne wyniki.

Przy wstępnym przygotowaniu katalizatora środek wstępnie formujący stosuje się w ilości od około 0,001 do 3% w stosunku do całkowitej ilości polimeryzowanego monomeru. Ilość środka wstępnie formującego stosowana w etapie wstępnego przygotowania, wyrażona stosunkiem molowym środka wstępnie formującego do związku niklu, może być około 1 - 3000 razy większa od stężenia niklu. Korzystny stosunek molowy środka wstępnie formującego do niklu wynosi od około 3:1 do 500:1.

Takie wstępnie przygotowane katalizatory wykazują aktywność katalityczną bezpośrednio po wytworzeniu. Stwierdzono jednak, że krótki okres starzenia, wynoszący np. 15 - 30 minut, w umiarkowanej temperaturze np. 50°C, powoduje znaczne zwiększenie aktywności katalizatora. Aby katalizator był odpowiednio stabilizowany, środek wstępnie formujący musi zostać wprowadzony, zanim związek glinoorganiczny będzie miał możliwość przereagowania ze związkiem niklu lub związkiem fluoru. Jeśli układ katalityczny przygotowuje się wstępnie bez udziału co najmniej niewielkiej ilości środka wstępnie formującego, związek glinoorganiczny działa chemicznie na związek niklu lub związek fluoru w taki sposób, że katalizator znacznie zmniejsza swą aktywność katalityczną, a wkrótce potem staje się nieaktywny. W obecności co najmniej niewielkiej ilości środka wstępnie formującego aktywność katalityczna lub trwałość katalizatora znacznie zwiększa się w porównaniu z układem, który nie zawiera środka wstępnie formującego.

Trójskładnikowy niklowy układ katalityczny stosowany w sposobie według wynalazku może być również wstępnie wymieszany. Takie wstępnie wymieszane układy katalityczne wytwarza się w obecności jednego lub większej liczby polimerycznych stabilizatorów katalizatora. Polimeryczny stabilizator katalizatora może być w formie ciekłego polimeru, spoiwa polimerycznego lub roztworu polimerycznego. Polimerycznymi stabilizatorami katalizatora są zazwyczaj homopolimery sprzężonych dienów lub kopolimery sprzężonych dienów ze styrenami lub metylopodstawionymi styrenami. Monomery dienowe stosowane do wytwarzania polimerycznych stabilizatorów katalizatora zawierają zazwyczaj od 4 do około 12 atomów węgla. Reprezentatywne przykłady sprzężonych monomerów dienowych, które można zastosować do wytwarzania takich polimerycznych stabilizatorów katalizatora, obejmują butadien-1,3, piperylen, heksadien-1,3, heptadien-1,3, oktadien-1,3, heksadien-2,4, heptadien-2,4, oktadien-2,4 oraz nonadien-1,3. Należą do nich również 2,3-dwumetylobutadien, 2,3-dwumetyloheksadien-1,3, 2,3-dwumetyloheptadien-1,3, 2,3-dwumetylooktadien-1,3 oraz 2,3-dwumetylononadien-1,3, a także ich mieszaniny.

Reprezentatywne przykłady polimerycznych stabilizatorów obejmują poliizopren, poli-butadien, polipiperylen, kopolimery butadienu ze styrenem, kopolimery butadienu z *L*-metylostyrenem; kopolimery izoprenu ze styrenem; kopolimery izoprenu z *L*-metylostyrenem, kopoli-

mery piperylenu ze styrenem, kopolimery piperylenu z \mathcal{L} -metylostyrenem, kopolimery 2,3-dwu-metylobutadienu-1,3 ze styrenem, kopolimery 2,3-dwumetylobutadienu z \mathcal{L} -metylostyrenem, kopolimery butadienu z winylotoluenem, kopolimery 2,3-dwumetylobutadienu-1,3 z winylotoluenem, kopolimery butadienu z β -metylostyrenem i kopolimery piperylenu z β -metylostyrenem.

Aby układ katalityczny był właściwie stabilizowany w takim sposobie wstępnego wymieszania, polimeryczny stabilizator katalizatora musi być obecny, zanim związek glinoorganiczny będzie miał możliwość przereagowania ze związkami niklu lub ze związkami zawierającym fluor. Jeżeli układ katalityczny miesza się wstępnie bez obecności co najmniej niewielkiej ilości polimerycznego stabilizatora katalizatora, związek glinoorganiczny działa chemicznie na związek niklu lub związek fluoru w taki sposób, że katalizator znacznie zmniejsza swą aktywność katalityczną, a wkrótce potem staje się nieaktywny. W obecności co najmniej niewielkiej ilości polimerycznego stabilizatora katalizatora aktywność katalityczna lub trwałość układu katalitycznego znacznie zwiększa się w porównaniu z takim samym układem, który nie zawiera wcale polimerycznego stabilizatora katalizatora.

Jeden ze sposobów wytwarzania takiego wstępnego wymieszanego układu katalitycznego tak, aby wykazywał on dużą aktywność i był względnie trwały, polega na dodaniu związku glinoorganicznego do roztworu spoiwa polimerycznego oraz dokładnym wymieszaniu, zanim nastąpi połączenie związku glinoorganicznego ze związkiem zawierającym nikiel. Następnie do roztworu spoiwa polimerycznego dodaje się związek niklu. Alternatywnie najpierw wymieszać można związek niklu ze spoiwem polimerycznym, a następnie dodać związek glinoorganiczny. Z kolei do roztworu spoiwa polimerycznego dodaje się związek zawierający fluor. Nie wyklucza się możliwości stosowania innego porządku lub sposobów mieszania składników katalizatora, jednak należy podkreślić, że stabilizator polimeryczny musi być obecny, zanim związek glinoorganiczny będzie miał możliwość przereagowania ze związkiem zawierającym nikiel lub ze związkiem zawierającym fluor.

Polimeryczny stabilizator katalizatora stosowany przy wstępnym wymieszaniu układu katalitycznego można dodawać w ilości od około 0,01 do 3% wagowych w stosunku do całkowitej ilości polimeryzowanego monomeru. Ilość polimerycznego stabilizatora katalizatora stosowana w etapie wstępnego mieszania, wyrażona stosunkiem wagowym polimerycznego stabilizatora katalizatora do niklu, może być około 2 - 2000 razy większa od stężenia niklu. Korzystny stosunek wagowy polimerycznego stabilizatora katalizatora do niklu wynosi od około 4:1 do około 300:1. Jakkolwiek takie wstępnie wymieszane układy katalityczne wykazują aktywność katalityczną bezpośrednio po ich wytworzeniu stwierdzono, że krótki okres starzenia, wynoszący np. 15 - 30 minut, w umiarkowanej temperaturze, np. 50°C, powoduje znaczne zwiększenie aktywności układu katalitycznego. Do wytwarzania trójskładnikowego układu katalitycznego zawierającego nikiel wykorzystać można również sposób "modyfikacji in situ". W wyniku zastosowania katalizatorów wytworzonych takimi sposobami "modyfikacji in situ" uzyskuje się bardziej równomierną regulację polimeryzacji i produktu polimerycznego. W takiej metodzie "modyfikacji in situ" związek glinoorganiczny dodaje się do samego butadienu-1,3, po czym dopiero wprowadza się związek zawierający nikiel. Butadien zawierający związek glinoorganiczny i związek zawierający nikiel wprowadza się następnie do strefy reakcyjnej stosowanej do prowadzenia polimeryzacji, przy czym związek zawierający fluor wprowadza się do tej strefy reakcyjnej odrębnie. Zazwyczaj związek glinoorganiczny i związek zawierający nikiel wprowadza się do strefy reakcyjnej wkrótce po wymieszaniu z butadienem. W większości przypadków związek glinoorganiczny i związek zawierający nikiel wprowadza się do strefy reakcyjnej w ciągu 60 sekund od momentu wymieszania z butadienem. W zasadzie pożądane jest stosowanie związków glinoorganicznych i związków zawierających nikiel, które zostały rozpuszczone w odpowiednim rozpuszczalniku.

Trójskładnikowe układy katalityczne zawierające nikiel, stosowane w sposobie według wynalazku, wykazują aktywność w szerokim zakresie stężeń katalizatora i stosunków składników tego katalizatora. Trzy składniki katalizatora oddziałują ze sobą tworząc aktywny układ katalityczny. W efekcie optymalne stężenie dowolnego konkretnego składnika w znacznym stopniu zależy od stężenia każdego z dwóch pozostałych składników katalizatora. Jakkolwiek jednak polimeryzacja zachodzi w szerokim zakresie stężeń i stosunków składników katalizatora, naj-

bardziej pożądane własności wytwarzanych polimerów uzyskuje się przy względnie wąskim zakresie tych składników. Polimeryzacja w masie można prowadzić przy stosunku molowym związku glinoorganicznego do związku zawierającego nikiel w zakresie od około 0,3 : 1 do około 300 : 1, przy stosunku molowym związku zawierającego fluor do związku nikloorganicznego w zakresie od około 0,5 : 1 do około 200 : 1 oraz przy stosunku molowym związku zawierającego fluor do związku glinoorganicznego w zakresie od około 0,4 : 1 do około 10 : 1. Korzystny stosunek molowy związku glinoorganicznego do związku zawierającego nikiel wynosi od około 2 : 1 do około 80 : 1, korzystny stosunek molowy związku zawierającego fluor do związku zawierającego nikiel wynosi od około 3 : 1 do około 100 : 1, a korzystny stosunek związku zawierającego fluor do związku glinoorganicznego wynosi od około 0,7 : 1 do około 7 : 1. Stężenie układu katalitycznego stosowanego w strefie reakcyjnej zależy od takich czynników jak czystość, pożądana szybkość reakcji, temperatura polimeryzacji, konstrukcja reaktora, a także od innych czynników. Na ogół stosuje się go w takiej ilości, że stosunek butadienu-1,3 do związku zawierającego nikiel wynosi od około 20 : 1 do około 30 : 1.

Trójskładnikowy układ katalityczny zawierający nikiel wprowadza się w sposób ciągły do strefy reakcyjnej stosowanej do prowadzenia polimeryzacji w masie z szybkością niezbędną do utrzymania pożądanego stężenia katalizatora. Trzy składniki katalizatora można wprowadzać do strefy reakcyjnej "in situ", albo jak to opisano uprzednio w postaci wstępnie uformowanego lub wstępnie wymieszanego układu katalitycznego. W celu ułatwienia wprowadzania składników katalizatora do strefy reakcyjnej "in situ" można je rozpuścić w niewielkiej ilości obojętnej rozpuszczalnika organicznego lub butadienu. Wstępnie uformowane lub wstępnie wymieszane układy katalityczne są już oczywiście rozpuszczone w rozpuszczalniku. Przy wytwarzaniu kauczuku modyfikowanego olejem jako rozpuszczalnik można stosować olej procesowy lub olej mineralny. W zastosowaniach takich olej procesowy lub olej mineralny spełnia podwójne zadanie, gdyż najpierw działa jako rozpuszczalnik składników katalizatora, a następnie jako modyfikator olejowy.

Do strefy reakcyjnej wprowadza się również w sposób ciągły jeden lub dwa regulatory masy cząsteczkowej. Buten-1 jest korzystnym regulatorem masy cząsteczkowej ze względu na to, że jego temperatura wrzenia $-6,3^{\circ}\text{C}$ jest bardzo zbliżona do temperatury wrzenia butadienu-1,3 $-4,5^{\circ}\text{C}$, a także ze względu na to, iż jest on skutecznym regulatorem masy cząsteczkowej przy małych stężeniach i nie stanowi trucizny katalizatora polimeryzacji nawet wówczas, jeśli jego stężenie znacznie wzrośnie.

Ilość regulatora masy cząsteczkowej, jaką należy zastosować, zależy od rodzaju regulatora masy cząsteczkowej, od układu katalitycznego, od temperatury polimeryzacji oraz od żądanej masy cząsteczkowej wytwarzanego polimeru. Tak np., jeśli żądany jest polimer o dużej masie cząsteczkowej, należy stosować względnie niewielką ilość regulatora masy cząsteczkowej. Z drugiej strony, w celu znacznego zmniejszenia masy cząsteczkowej stosować należy względnie większe ilości regulatora masy cząsteczkowej. Ogólnie regulator masy cząsteczkowej stosuje się w stężeniu od około 0,005 phm do 20 phm /części na 100 części monomeru/. Zazwyczaj korzystnie regulator masy cząsteczkowej stosuje się w stężeniu od 0,1 phm do 15 phm, a najkorzystniejsze jego stężenie wynosi od 1 phm do 10 phm.

Regulator masy cząsteczkowej wprowadza się w sposób ciągły do strefy reakcyjnej z szybkością niezbędną do utrzymania pożądanego stężenia tego regulatora masy cząsteczkowej w tej strefie reakcyjnej. Nawet jeśli regulator masy cząsteczkowej nie zużywa się w strefie reakcyjnej, pewna jego ilość musi być w sposób ciągły dodawana w celu skompensowania strat. Całkowita ilość butadienu-1,3, układu katalitycznego i regulatora masy cząsteczkowej wprowadzana do strefy reakcyjnej w jednostce czasu jest zasadniczo taka sama jak ilość polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4, odprowadzanego ze strefy reakcyjnej w tej jednostce czasu.

Strefa reakcyjna skonstruowana jest w ten sposób, aby zapewnione było stałe mieszanie jej zawartości. Powinna być również skonstruowana w ten sposób, aby możliwe było chłodzenie w wyniku odparowania, wystarczające do utrzymania temperatury wewnątrz tej strefy reakcyjnej w zakresie od około 10 do około 130°C . Konstrukcja strefy reakcyjnej powinna

również obejmować urządzenie do transportowania polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4 z tej strefy.

Reaktor-wytlaczarka, wyposażony w urządzenie do skraplania oparów, może być skonstruowany w ten sposób, aby stanowił odpowiednią strefę reakcyjną. Ślimaki i/lub łopatki wewnątrz wytłaczarki reaktora zapewniają mieszanie butadienu-1,3, układu katalitycznego i regulatora masy cząsteczkowej stosowanego w polimeryzacji. Ślimaki stanowią również element transportujący wytworzony polimer ze strefy reakcyjnej. Łopatki mogą być również skonstruowane w ten sposób, aby wypychały wytwarzany polibutadien ze strefy reakcyjnej.

Urządzenie do chłodzenia w wyniku odparowania jest niezbędne, gdyż stwierdzono, że płaszcz chłodzący wokół strefy reakcyjnej nie wystarcza do regulacji odprowadzania ciepła. Urządzenie do chłodzenia w wyniku odparowania może po prostu stanowić jedną lub większą liczbę chłodnic zwrotnych. Kondensat powstały w procesie w wyniku chłodzenia na skutek odparowania można po prostu zawracać do strefy reakcyjnej lub można usuwać w celu oczyszczenia i zawracania. Zazwyczaj jednak oczyszczanie kondensatu nie jest konieczne. W związku z tym co najmniej większą część kondensatu kieruje się zazwyczaj po skropleniu ponownie do strefy reakcyjnej.

Chłodzenie w wyniku odparowania jest bardzo skutecznym sposobem regulacji temperatury, gdyż energia niezbędna do odparowania ciekłego butadienu jest znaczna /418 J/g/. Jest to również układ kontrolny z samoregulacją temperatury, gdyż w miarę jak temperatura wzrasta, zwiększa się odparowanie, a więc i chłodzenie jest bardziej intensywne. Jest to powód dla którego chłodzenie w wyniku odparowania jest czasami określane jako samochłodzenie. Obojętny gaz lub azot może być stosowany do regulowania ciśnienia w strefie reakcyjnej, co z kolei reguluje intensywność zachodzącego chłodzenia w wyniku odparowania. Ciśnienie wewnątrz strefy reakcyjnej powinno być oczywiście regulowane w takich granicach, aby butadien-1,3 występował w tej strefie reakcyjnej zarówno w stanie ciekłym jak i w postaci pary.

Istotne jest, aby strefa reakcyjna była skonstruowana w sposób zapewniający jej samooczyszczanie się. W konstrukcjach takich zasadniczo wykorzystuje się działanie samościerające w celu czyszczenia ścian reaktora, łopatek i ślimaków wytłaczarki. Reaktory - wytłaczarki wyposażone w szereg obracających się wałów /ślimaków i/lub łopatek/ można skonstruować tak, aby były samo-oczyszczające się. W reaktorach-wytłaczarkach wyposażonych w ząboblające się współobracające się dwa ślimaki możliwe jest takie działanie samo-oczyszczające, przy czym mogą być one tak skonstruowane, aby efektywność samo-oczyszczania wynosiła około 90% lub nawet więcej. Z tego względu są to doskonałe urządzenia do stosowania w sposobie polimeryzacji w masie według wynalazku. Takie reaktory-wytłaczarki wyposażone w dwa ślimaki zapewniają również odpowiednie mieszanie reagentów, a także stanowią doskonały środek transportujący wytworzony polibutadien ze strefy reakcyjnej.

Strefa reakcyjna powinna być również tak skonstruowana, aby zapewnić odpowiedni czas przebywania reagentów. Korzystne jest oczywiście zmniejszenie do minimum czasu przebywania, w celu zwiększenia do maksimum wydajności. Zazwyczaj nie jest jednak pożądanym zmniejszenie czasu przebywania w stopniu, który spowodowałby zmniejszenie stopnia przemiany monomeru w polimer. Optymalny czas przebywania zmienia się w zależności od rodzaju stosowanego katalizatora.

Zazwyczaj można odpowiednio nastawić czas przebywania w strefie reakcyjnej poprzez regulowanie szybkości z jaką wytwarzany polibutadien transportowany jest z tej strefy reakcyjnej. Stwierdzono, że z powodzeniem utrzymać można bardzo krótki czas przebywania, a także że z powodzeniem można utrzymywać zawartość wolnego butadienu w strefie reakcyjnej na bardzo niskim poziomie. Tak np. czas przebywania w strefie reakcyjnej wynosi zasadniczo od około 15 sekund do około 15 minut, korzystnie 8-12 minut, przy czym w większości przypadków czas przebywania wynosi od około 10 sekund do około 10 minut. Na ogół szczególnie korzystne jest, by czas przebywania wynosił 1-5 minut. Ponieważ polimeryzację w masie prowadzi się pod ciśnieniem większym od panującego na zewnątrz reaktora, zazwyczaj żądana jest taka konstrukcja strefy reakcyjnej, aby polibutadien opuszczający tę strefę reakcyjną powodował zatykanie jej wylotu, by zapobiegać ulatnianiu się niespolimeryzowanego butadienu. Alternatywnie

zastosować można urządzenie mechaniczne takie jak zawór ograniczający, aby uniemożliwić ulotnienie się ze strefy reakcyjnej reagentów /butadienu i regulatora masy cząsteczkowej/. Takie urządzenie mechaniczne może być również pomocne w czasie rozruchu procesu polimeryzacji w masie. W czasie rozruchu można również zatykać wylot takich wytłaczarek-reaktorów polibutadienem lub pewnymi innymi odpowiednimi materiałami elastomerycznymi w celu powstrzymania reagentów do czasu aż powstanie wystarczająca ilość polimeryzowanego w masie polibutadienu. Ponieważ wytwarzany polibutadien jest zasadniczo substancją stałą, zazwyczaj nie jest możliwe transportowanie go ze strefy reakcyjnej za pomocą zwykle stosowanych pomp odśrodkowych. W bardzo uproszczony sposób można stwierdzić, że niezbędne jest urządzenie do wypychania wytworzonego polibutadienu ze strefy reakcyjnej - odwrotnie, niż w przypadku urządzenia do transportu roztworu lub zawiesiny polimeru ze strefy reakcyjnej, którego działanie oparte jest na ciągnięciu lub pompowaniu. Reaktory-wytłaczarki łatwo zapewniają uzyskiwanie takiego działania popychającego niezbędnego do transportu wytwarzanego polibutadienu ze strefy reakcyjnej.

Reaktory do ciągłej polimeryzacji w masie stosowane przy realizacji sposobu według wynalazku zazwyczaj zawierają co najmniej trzy odrębne strefy, to jest strefę zasilania, strefę reakcji i strefę transportu. Do strefy zasilania wprowadza się zwykle butadien-1,3 /monomer/ i stosowany układ katalityczny zawierający nikiel. Strefa zasilania zawiera zazwyczaj dwa lub większą liczbę współobracających się ślimaków, które szybko przetłaczają monomer i katalizator do strefy reakcyjnej. W związku z tym w strefie zasilania polimeryzacja zachodzi jedynie w nieznacznym stopniu.

Polimeryzacja ulega zasadniczo zakończeniu w strefie reakcyjnej. Strefa reakcyjna zawiera ślimaki, łopatkki lub innego rodzaju elementy mieszające zapewniające mieszanie i odsłaniające polimeryzujący materiał tak, by możliwe było chłodzenie w wyniku odparowania. Stwierdzono, że dobrze nadają się do tego celu współobracające się elementy mieszające o soczewkowatym przekroju poprzecznym. Strefa reakcyjna jest zazwyczaj skonstruowana tak, aby stanowiła obojętny pod względem właściwości pompujących lub podobny obszar tak, aby występowało w niej jedynie minimalne działanie pompujące, przetłaczająca wytwarzany polibutadien z tej strefy reakcyjnej do strefy transportowej. Obszar transportowy przeznaczony jest do zasysania wytworzonego polimeru ze strefy reakcyjnej. Bardzo skuteczny jest w tym przypadku układ wielu ślimaków.

Reaktor stosowany do polimeryzacji ciągłej w masie może ewentualnie zawierać również strefę wyładowczą. Strefa wyładowcza przystosowana jest do odbierania wytwarzanego polibutadienu ze strefy transportu. Jest ona również skonstruowana w taki sposób, aby nie występowało mieszanie wsteczne do strefy transportu. Zadawaląco działa w strefie transportu pojedynczy ślimak. Ponieważ w strefie wyładowczej nie występuje mieszanie wsteczne, stanowi on korzystny obszar, w którym dodaje się do polimeru środek przerywający polimeryzację. W strefie wyładowczej można również dodawać do polibutadienu inne dodatki do gumy, takie jak antyutleniające.

Jak już wspomniano, temperaturę w strefie reakcyjnej reguluje się przez chłodzenie na skutek odparowania, w zakresie od około 10 do około 130°C. Zazwyczaj jednak korzystnie utrzymuje się temperaturę w zakresie od 20 do 100°C. Najkorzystniejszą temperaturą prowadzenia reakcji polimeryzacji w masie wynosi od 35 do 85°C.

Szybkość przepływu do i ze strefy reakcyjnej reguluje się tak, aby uzyskać stopień przemiany monomeru co najmniej około 60%. Zazwyczaj korzystnie jest uzyskać stopień przemiany co najmniej 80%, a najkorzystniejszy jest stopień przemiany wynoszący co najmniej 90%.

Po odprowadzeniu polibutadienu ze strefy reakcyjnej, może okazać się pożądane dodanie do niego w strefie wyładowczej środków przerywających polimeryzację, środków zapobiegających degradacji i/lub innych zwykłych dodatków do gumy. Wymieszanie takich dodatków do gumy z polibutadienem może być ułatwione, jeśli rozpuści się je najpierw w oleju procesowym lub oleju mineralnym w przypadku, gdy wytwarza się kauczuk modyfikowany olejem. Olejem procesowym może być dowolny standardowy olej procesowy stosowany przy przygotowywaniu mieszanek gumowych. Może to być wysokocząsteczkowy olej pochodzący z ropy naftowej, olej mineralny lub olej parafinowy. Kwasy żywiczone i oleje talowe /kwasy abietynowe/ są w zasadzie rozpuszczalne w olejach

procesowych i mineralnych i służą jako środki przerywające polimeryzację. W przypadku wytwarzania gumy bieżnikowej polibutadienu otrzymany metodą polimeryzacji w masie wymieszać można z około 1 - 10% wagowymi oleju procesowego.

W przypadku, gdy wytwarzany kauczuk ma być stosowany w produkcji białych bocznych elementów opon, można do niego zazwyczaj dodać około 1 - 3% oleju mineralnego. W każdym przypadku odpowiednią ilość oleju modyfikującego dodać można w celu ułatwienia procesu rozprowadzania żądanych dodatków do gumy w polibutadienie. W przypadku dodawania dużych ilości oleju procesowego lub mineralnego zazwyczaj korzystne jest stosowanie wielu współobracających się ślimaków, aby zapewnić dokładne wymieszanie. Należy jednak przedsięwziąć środki, aby zapobiec mieszanemu wstecznemu oleju i jego przedostawaniu się do strefy reakcyjnej. Po odprowadzeniu polimeru spolimeryzowanego w masie ze strefy reakcyjnej może okazać się konieczne jego odgazowanie. Można to zazwyczaj uzyskać przez powtarzalne poddawanie polibutadienu działaniu podwyższonej temperatury i zmniejszonego ciśnienia. Proces odgazowania można prowadzić w takiej liczbie cykli, która jest niezbędna do zmniejszenia zawartości składników lotnych w polibutadienie do dającego się zaakceptować poziomu. Odgazowanie nie jest jednak niezbędne, chyba, że w polibutadienie występują niemożliwe do zaakceptowania duże ilości resztkowego butadienu lub innych substancji lotnych. I tak w przypadku, gdy stopień przemiany monomeru osiąga 100% i gdy zawartość lotnych związków organicznych jest mniejsza od 100 ppm /części na milion/, odgazowanie może nie być konieczne. Zazwyczaj jednak wskazane jest zmniejszenie zawartości lotnych związków organicznych do ilości poniżej 10 ppm. Obok, lub zamiast odgazowania stosować można oczywiście również chemiczne środki zmniejszające zawartość lotnych związków.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, w których wszystkie części i procenty podano wagowo o ile nie zaznaczono inaczej. Masa cząsteczkowa polimeru może być określona za pomocą lepkości rozcieńczonego roztworu /DSV/, logarytmicznej liczby lepkościowej, lepkości Mooney'a, średniej liczbowej masy cząsteczkowej M_n oraz średniej wagowej masy cząsteczkowej M_w . W poniższych przykładach lepkości rozcieńczonych roztworów oznaczono w roztworach toluenowych o stężeniu 0,1 - 0,5% wagowych, w temperaturze 30°C. Lepkość Mooney'a oznaczono stosując duży rotor, przy 1-minutowym czasie podgrzewania i 4-minutowym czasie pomiaru, w temperaturze 100°C. Podane średnie liczbowe i wagowe masy cząsteczkowe oznaczono stosując chromatograf żelowy WatersTM GPC Model No 1500, stosując polimery rozpuszczone w chloroformie.

P r z y k ł a d y I-V. Przeprowadzono szereg prób polimeryzacji czystego butadienu-1,3 w reaktorze Lista, stosując podwielokrotne próbki katalizatora wstępnie uformowanego i poddanego starzeniu. W próbkach tych do poziomego, cylindrycznego reaktora o pojemności 2,5 litra wprowadzono 47,5 g bezwodnego, ciekłego butenu-1, jako regulatora masy cząsteczkowej. Po dodaniu 900 g bezwodnego butadienu-1,3 roztwór butadienu z butenem-1 ogrzano do temperatury 50°C pod nadciśnieniem $3,8 \times 10^5$ Pa. Następnie 93 ml katalizatora wstrzyknięto do metalowego cylindra i wtłoczono do reaktora. Był to laboratoryjny reaktor-ugniatarka. Mieszanie odbywało się za pomocą promieniowych elementów w kształcie tarcz, przymocowanych do obracającego się poziomego wałka i wyposażonych w pręty mieszające i ugniatające. Dwa rzędy dwóch stacjonarnych przeciwłopatek przymocowane są do wewnętrznej ściany reaktora w obszarach nie objętych działaniem prętów mieszających i ugniatających. Przeciwłopatki ustawiane są tak, że zdrapują i oczyszczają wał mieszadła i znajdujące się na nim elementy w kształcie tarcz. Oddziaływanie obracających się tarcz i prętów mieszających z przeciwłopatkami zapewnia dobre ugniatanie i mieszanie lepkiego polimeru i katalizatora, a potem polimeru ze stabilizatorami, a równocześnie powoduje samo-oczyszczanie się powierzchni metalowych.

Jeden z końców poziomego cylindra uszczelniony jest płaską płytą kołnierзовą, przez środek której mechanizm napędowy o dużym momencie obrotowym połączony jest z wałem mieszadła. Płyta szklana lub wziernik przykrywa drugi koniec cylindra. Maksymalne ciśnienie pracy ograniczone jest do $1,3 \times 10^6$ Pa lub nawet do mniejszej wielkości, a maksymalna zalecana temperatura wynosi 200°C. Wokół cylindra znajduje się elektryczny płaszcz grzejny służący do ogrzewania zawartości cylindra przed zainicjowaniem polimeryzacji w masie.

Na szczycie cylindrycznego reaktora zamontowano cylindryczną rurę zawierającą spiralę chłodzącą. Butadien i inne monomery lub żądane węglowodory dodaje się do reaktora wtłaczając je przez zawór i przewód dochodzący do dna kolumny i na szczyt reaktora. Tym samym przewodem wprowadzono następnie katalizator. Jako czynnik chłodzący służył toluen, który chłodzono w łaźni zawierającej suchy lód i aceton, a następnie przepuszczano przez spiralę chłodzącą. Pary monomerów i innych węglowodorów skraplano w kolumnie chłodzącej i skropliny zwracano do reaktora. Ciśnienie w reaktorze /a tym samym i temperaturę w reaktorze/ regulowano w zakresie żądanego ciśnienia $\pm 1,4 \times 10^4$ Pa nastawiając ręcznie szybkość pompowania cieczy chłodzącej. W tej serii prób utrzymywano nadciśnienie $3,8 \times 10^5$ Pa ręcznie regulując przepływ cieczy chłodzącej przez spiralę chłodnicy zwrotnej. Drugi przewód również dochodził w pobliżu dna chłodnicy zwrotnej i na szczyt reaktora. Przewodem tym wtłaczano do reaktora stabilizatory polimeru /środek przerywający polimeryzację i antyutleniacz/, gdy pożądane było zakończenie polimeryzacji. Otwór wyładowczy z zaworem zainstalowany został w dnie reaktora w celu odsysania i wprowadzania rozpuszczalników, roztworem katalizatora dodawanego jako akceptor i/lub butadienu stosowanego jako strumień spłukujący wnętrze reaktora.

Do reaktora wprowadzono wstępnie przygotowany trójskładnikowy układ katalityczny oraz 5% butenu-1 i butadienu-1,3. Wstępnie przygotowany katalizator otrzymano wprowadzając do przedmuchiwanego azotem zbiornika 25,468 g heksanu, 244 g 16% roztworu butadienu-1,3 w heksanie, 915 g 15% roztworu trójetyloglinu w heksanie, 35,3 g 10% roztworu heptano-karboksyłanu niklu w heksanie i 333,4 g dwubutylosteratu trójfluorku boru. Otrzymano w ten sposób roztwór zawierający 0,72 mola butadienu-1,3, 1,20 mola trójetyloglinu, 0,06 mola heptanokarboksyłanu niklu i 1,68 mola trójfluorku boru. Około 800 ml tej zawiesiny katalizatora przeniesiono do przedmuchiwanej azotem wąskoszyjnej kolby uszczelnionej kauczukową wkładką i perforowaną nakładką metalową. Następnie przygotowany katalizator odstawiono na 5 dni w temperaturze pokojowej /24°C/ przed jego zastosowaniem. W wyniku takiego starzenia uzyskuje się polimer o większej masie cząsteczkowej, niż w przypadku stosowania świeżo przygotowanego katalizatora. W tej serii prób czas polimeryzacji zmieniono w zakresie od 6 do 20 minut. Czas polimeryzacji w każdej z 5 prób podano w tablicy 1. Stopień przemiany monomeru /wydajność/, lepkość rozcieńczonego roztworu /DSV/ otrzymanego polibutadienu, lepkość Mooney'a polibutadienu oraz masę cząsteczkową polibutadienu oznaczono i również podano w tablicy 1.

T a b l i c a 1

Przykład nr	Czas polimeryzacji /minuty/	Wydajność /%/	DSV /dl/g/	Lepkość Mooney'a ML-4	Masa cząsteczkowa $\times 10^{-3}$	
					Mn	Mw
I	6	12	4,22	82	271	791
II	9	32	4,27	98	259	789
III	9	40	4,17	105	259	743
IV	16	52	4,24	99	239	778
V	20	64	3,98	103	238	721

Jak można stwierdzić na podstawie tablicy 1, wartości lepkości Mooney'a były względnie stałe przy stopniach przemiany przekraczających 30%. Zarówno lepkości rozcieńczonych roztworów jak i masy cząsteczkowe były względnie stałe tak dla małych jak i względnie dużych stopni przemiany.

Wyniki te świadczą o tym, że w obecności układu katalitycznego zawierającego nikiel i buten-1 jako regulator masy cząsteczkowej uzyskuje się polibutadien o dużej zawartości wiązań cis-1,4, o względnie stałej masie cząsteczkowej /lepkość Mooney'a 102 ± 4 / przy stopniach przemiany większych od około 30%.

Przykłady VI-XV. Przeprowadzono szereg prób w celu zbadania wpływu dodawania zwiększonych ilości butenu-1 do polimeryzowanego butadienu-1,3, oznaczając lepkość Mooney'a i DSV wytwarzanych polimerów. W tej serii prób zastosowano reaktor i ogólny tok postępowania opisany w przykładach I-V z tą różnicą, że zmieniano ilość stosowanego regulatora masy cząsteczkowej i czas polimeryzacji. W przykładach VI-X nie stosowano żadnego regulatora masy cząsteczkowej. W przykładach VII-XV buten-1 dodawano do reaktora w ilościach podanych w tablicy 2.

W każdej próbie do reaktora lista wtłaczano około 940 g butadienu-1,3. Świeży, wstępnie przygotowany katalizator otrzymywano przed każdym doświadczeniem w suchej, nie zawierającej powietrza butelce szklanej o pojemności 118 ml, zawierającej małe mieszadełko magnetyczne, wprowadzając do niej 24,3 ml /16,0 g/ heksanu, 1,5 ml /0,95 g/ butadienu-1,3, 4,7 ml 0,5 m roztworu trójetyloglinu /TEAL/ w heksanie, 1,75 ml 0,1 m roztworu heptanokarbonylanu niklu /NiOct/ w pentanie i 9,5 ml 0,5 m roztworu dwubutyloeteratu trójfluorku boru /BF₃·Bu₂O/. Składniki katalizatora wymieszano za pomocą mieszadełka magnetycznego, po czym butelki umieszczono na kilka minut w zlewce zawierającej wodę z lodem, aby utrzymać temperaturę około 20 - 30°C, wstrzykując w tym czasie roztwory NiOct i BF₃·Bu₂O do przedmuchanego azotem metalowego cylindra zaopatrzonego w zawory kulowe na każdym z końców. Zawiesiny wstępnie przygotowanego katalizatora wtłaczano do reaktora zawierającego monomer, butadien, który został uprzednio ogrzany do temperatury 50°C pod nadciśnieniem 3,8 x 10⁵ Pa.

Polimeryzację kontynuowano aż do momentu zaobserwowania jedynie stałego polibutadienu /w rzeczywistości polimeru spęcznionego pewną ilością butadienu/. Polimeryzację przerywano wtłaczając 6,75 g kwasu żywicznego i 6,75 g dwubutylo-p-krezolu. Mieszanie kontynuowano w ciągu 10 minut, po czym polimer odgazowywano. Wyniki zestawiono w tablicy 2 z której wynika, że w miarę jak zwiększała się ilość wprowadzanego butenu-1, zmniejszała się zarówno lepkość Mooney'a jak i DSV. Kreska w tablicy 2, podobnie jak w innych tablicach oznacza, że danego oznaczenia nie przeprowadzono. Wsad katalizatora - Bd/TEAL/NiOct/BF₃·Bu₂O = 1,5/0,2/ /0,015/0,4 mmhg/mlimoli na 100 g butadienu/ lub 0,055 phm.

T a b l i c a 2

Przykład nr	Stężenie butenu-1 /% wagowe/	Czas polimeryzacji /minuty/	Wydajność /%/	Lepkość Mooney'a ML-4	DSV /dl/g/
VI	0	3	43	100	4,23
VII	0	6	54	102	4,02
VIII	0	18	55	95	4,15
IX	0	18	60	125	-
X	0	25	70	122	3,67
XI	1,5	13	72	115	3,24
XII	3,0	22	49	85	2,50
XIII	4,8	50	69	62	2,42
XIV	5,1	22	77	61	2,42
XV	8,0	24	71	46	2,07

Jak można łatwo stwierdzić, regulator masy cząsteczkowej stosowany w przykładach XI-XV skutecznie zmniejsza masę cząsteczkową polibutadienu wytwarzanego w jego obecności. Wyniki prób wyraźnie wskazują, że masę cząsteczkową można regulować wprowadzając buten-1 bez ograniczenia stopnia przemiany.

P r z y k ł a d y XVI-XXII. Przeprowadzono szereg prób polimeryzacji w reaktorze opisanym w przykładach I-V. Polimeryzację przerywano po różnym, krótkim okresie czasu w celu otrzymania polimerów przy różnych stopniach przemiany, przy stosowaniu układu katalitycznego zawierającego nikiel. Próby te przeprowadzono by wykazać, że w obecności katalizatora zawierającego nikiel uzyskuje się polimery o względnie stałej masie cząsteczkowej w szerokim zakresie stopnia przemiany monomeru.

W każdej próbie do reaktora wprowadzano 900 g suchego ciekłego butadienu-1,3 jako monomeru. Temperaturę w reaktorze podwyższono do 50°C, utrzymując nadciśnienie $3,8 \times 10^5$ Pa. W każdej próbie otrzymywano świeże wstępnie przygotowane katalizatory, które dodawano do butadienu. Katalizatory przygotowywano w przedmuchanych suchym azotem butelkach o pojemności 118 ml z korkiem, zawierających mieszadełko magnetyczne, do których wstrzykiwano w podanej kolejności następujące składniki: /1/ 14 ml /9,3 g/ heksanu, /2/ 12 ml 20,5% roztworu butadienu w heksanie, /3/ 10,1 ml 0,5 m roztworu trójetyloglinu w heksanie, /4/ 3,4 ml 0,1 m roztworu heptanokarboksyłanu niklu w pentanie i /5/ 16,9 ml 0,5 m roztworu dwubutyloeteratu trójfluorku boru w heksanie.

Składniki katalizatora mieszano w zakorkowanych butelkach za pomocą mieszadełka magnetycznego, utrzymując temperaturę około 20 - 30°C w czasie dodawania heptanokarboksyłanu niklu i dwubutyloeteratu trójfluorku boru przez umieszczenie butelek zawierających wstępnie przygotowany katalizator w wodzie z lodem na mieszadle magnetycznym. 45 ml wstępnie przygotowanego katalizatora wstrzykiwano za pomocą strzykawki do metalowej bomby. Świeży wstępnie przygotowany katalizator wtłaczano do reaktora wykorzystując ciśnienie azotu, w ciągu 5 - 15 minut po jego przygotowaniu.

Zamierzone dawki składników katalizatora były następujące: 2,62 mmHg /milimoli na 100 g monomeru/ butadienu, 0,45 mmHg trójetyloglinu, 0,03 mmHg heptanokarboksyłanu niklu i 0,75 mmHg dwubutyloeteratu trójfluorku boru. Odpowiadało to 0,0115 phm /częściom na 100 części monomeru/ TEAL, NiOct i BF₃.

Polimeryzacja rozpoczęła się prawie natychmiast po dodaniu katalizatora do reaktora. Nadciśnienie w reaktorze utrzymywano w zakresie $3,8 \times 10^5$ Pa \pm $1,4 \times 10^4$ Pa, co powodowało utrzymywanie temperatury w zakresie $50 \pm 2^\circ\text{C}$, poprzez ręczne regulowanie szybkości przepływu cieczy chłodzącej przez węzownicę chłodzącą. W chłodnicy tej skraplano odparowany butadien, który następnie zwracano do strefy reakcyjnej.

Polimeryzację przerywano wtłaczając do reaktora roztwór zawierający 6,75 g kwasu z żywicy drzewnej /90% izomeru kwasu abietynowego i 10% mieszaniny kwasu dihydroabietynowego i dehydroabietynowego/ i 6,75 g dwubutylo-p-krezolu w 200 g ciekłego butadienu i wymieszanie go z polibutadienem w ciągu 10 minut. Wynik prób zestawiono w tablicy 3.

T a b l i c a 3

Przykład nr	Czas polimeryzacji /minuty/	Stopień przemiany /%/	Lepkość Mooney'a ML-4	DSV /dl/g/	Masa cząsteczkowa $\times 10^3$		
					M _n	M _w	H.I.
XVI	2,25	13	95	3,26	205	646	3,2
XVII	1,5	18	102	3,04	174	631	3,8
XVIII	3	36	98	3,18	178	618	3,5
XIX	6	60,5	115	3,55	190	729	3,8
XX	3	63,5	124	3,41	198	654	3,3
XXI	6	71	114	3,59	216	744	3,5
XXII	30	92,5	125	3,24	163	576	3,5

Masa cząsteczkowa polimeru wzrasta szybko aż do uzyskania stopnia przemiany 13% i prawdopodobnie wzrasta dalej stopniowo aż do uzyskania stopnia przemiany około 40%. Jak można stwierdzić w zakresie stopni przemiany od około 40 do 90% masa cząsteczkowa pozostaje w zasadzie stała, odpowiadając lepkości Mooney'a równej 120 ± 5 . Wyniki te świadczą o tym, że w obecności układu katalitycznego zawierającego nikiel, dzięki jego mechanizmowi przeniesienia łańcucha, uzyskuje się polibutadieny o względnie stałej i jednorodnej masie cząstecz-

kowej powyżej stopnia przemiany wynoszącego około 40%. Masa cząsteczkowa polimeru nie zwiększa się ani ze wzrostem stopnia przemiany, ani przy zwiększaniu czasu polimeryzacji, co występuje wówczas, gdy stosuje się "żyjący" lub "pseudożyjący" układ katalityczny, Mikrostruktura polibutadienów otrzymanych w tych próbach była również bardzo jednorodna. Tak np. analiza metodą FTIR /podczerwień z transformacją Fouriera/ polimerów uzyskanych w przykładach XVII i XXII, wykonana za pomocą urządzenia Nicolet 20 SX Spectrophotometer, wykazała zawartość 98% poli /cis-butadienu-1,4, 1% poli/trans, butadienu-1,4/ i 1% polibutadienu-1,2.

P r z y k ł a d y XXIII-XXVII. Przeprowadzono szereg prób badając wpływ dodawania zwiększających się ilości butenu-1 jako regulatora masy cząsteczkowej na lepkość Mooney'a polimerów otrzymanych w reaktorze opisanym w przykładach I-V, z zastosowaniem wstępnie przygotowanego układu katalitycznego zawierającego nikiel. Stosowany tok polimeryzacji był bardzo podobny do opisanego w przykładach VI-XXV. W próbach tych do reaktora wprowadzono 900 g butadienu-1,3 z dodatkiem 6, 8 lub około 10% butenu-1, jak to podano w kolumnie 2 tablicy 4, a następnie ogrzano do temperatury 50°C pod nadciśnieniem $3,8 \times 10^5$ Pa.

Wstępnie przygotowane katalizatory stosowane w tej serii prób wprowadzano do reaktora Lista w około 30 minut po ich otrzymaniu. Takie wstępnie przygotowane katalizatory otrzymywano w zakorkowanych butelkach o pojemności 118 ml, mieszając zawartość za pomocą mieszadełka magnetycznego. Składniki katalizatora wstrzykiwano za pomocą strzykawki w następującej kolejności: /1/ butadien-1,3 w heksanie, /2/ 25% /0,87 m roztwór trójizobutyloglinu /TIBAL/ w heksanie, /3/ 0,05 lub 0,1 m roztwór heptanokarboksylanu niklu w heksanie oraz 0,50 m roztwór HF.Bu₂O w heksanie. Do zainicjowania polimeryzacji stosowano około 0,16 phm tego układu katalitycznego. Z otrzymanym układem katalitycznym wprowadzano około 0,60 mmHg TIBAL, około 0,025 mmHg NiOct i około 1,5 mmHg HF.Bu₂O.

Wyniki prób zestawiono w tablicy 4. Jak można łatwo stwierdzić, w miarę jak zwiększa się zawartość butenu-1, zmniejsza się lepkość Mooney'a otrzymywanych polimerów.

T a b l i c a 4

Przykład nr	Stężenie butenu-1 [%]	Czas polimeryzacji /minuty/	Wydajność [%]	Lepkość Mooney'a	DSV /dl/g/
XXIII	6	8	61	114	3,45
XXIV	8	9	67,5	101	3,14
XXV	8	13	45	99	3,30
XXVI	10	25	70	75	3,10
XXVII	9,9	21	92	63	-

P r z y k ł a d y XXVIII-XXXIII. Przeprowadzono szereg prób polimeryzacji stosując reaktor opisany w przykładach I-V. W każdej próbie 6% butenu-1 dodawano do 900 g bezwodnego butadienu-1,3 poddawanego polimeryzacji. Katalizatory zawierające nikiel przygotowywano oddzielnie przed każdą próbą. Wstępnie przygotowane katalizatory otrzymywano dodając i mieszając następujące składniki w zakorkowanej butelce o pojemności 118 ml: /1/ 18,7 ml heksanu, /2/ 13,3 ml 20,5% roztworu butadienu-1,3 w heksanie, /3/ 9,2 ml 0,87 m roztworu trójizobutyloglinu w heksanie, /4/ 4,0 ml 0,05 m roztworu heptanokarboksylanu niklu w heksanie i /5/ 41,7 ml 0,48 m roztworu dwubutyloeteratu fluorowodoru w heksanie. Katalizatory te poddawano starzeniu odstawiając je na 18 godzin w temperaturze 24°C, po czym porcję 78 ml katalizatora zasysano i wtłaczano do reaktora zawierającego butadien-1,3 i buten-1 w temperaturze 50°C. Stężenie składników katalizatora było następujące: 0,48 mmHg TIBAL, 0,012 mmHg NiOct i 1,2 mmHg HF.Bu₂O. Oznacza to, że katalizator /TIBAL, NiOct i HF/ stosowano w ilości około 0,123 phm.

Podstawową zmienną w tej serii prób był stopień przemiany /lub wydajność polibutadienu podana w kolumnie 4 tablicy 5/. Polimeryzację w tej serii prób przerywano w sposób zamierzony wtłaczając do reaktora roztwór stabilizatora, kwasu żywicznego i dwubutylo-p-krezolu w ciekłym butadienie. Wyniki prób zestawione w tablicy 5 wskazują, że przy stosowaniu układu katalitycznego zawierającego nikiel uzyskuje się w obecności butenu-1 polibutadieny o względnie stałych lub zgodnych lepkościach Mooney'a w zakresie 102 ± 5 , w szerokim zakresie stopni przemiany.

T a b l i c a 5

Przykład nr	Stężenie butenu-1 /%/	Czas polimeryzacji /minuty/	Wydajność /%/	Lepkość Mooney'a ML-4	Mn x 10 ⁻³
XXVIII	6,0	10	20	100	241
XXIX	6,1	8	37	102	298
XXX	6,1	20	60	104	283
XXXI	5,8	20	68	107	295
XXXII	6,0	20	74	105	216
XXXIII	5,9	25	90	97	286

Przykłady XXXIV-XXXVI. Przeprowadzono szereg prób porównawczych w celu zilustrowania trudności występujących przy stosowaniu układów katalitycznych opartych na neodymie. Układ zawierający neodym, stosowany w tej serii prób przygotowywano w przedmuchanej suchym azotem, zamykanej korkiem wąskoszyjnej butelce o pojemności 230 ml, zawierającej mieszadło magnetyczne, wstrzykując do niej za pomocą strzykawek podane składniki w następującej kolejności: /1/ 52 ml 18,8% roztworu butadienu w heksanie, /2/ 120 ml 25% roztworu wodorku dwuizobutyloglinu w heksanie, /3/ 11,2 ml 10,7% roztworu heptanokarboksyłanu neodymu w heksanie i /4/ 5 ml 25% roztworu dwuchlorku etyloglinu w heksanie. Składniki katalizatora w butelce mieszano w sposób ciągły za pomocą mieszadła magnetycznego dodając powoli heptanokarbokrylan neodymu i dwuchlorek etyloglinu. Ponieważ wytwarzany roztwór rozgrzewał się w czasie dodawania heptanokarboksyłanu neodymu, butelkę umieszczono w zlewce z wodą i lodem na mieszadle magnetycznym w celu utrzymywania temperatury od około 20 do 30°C, zarówno w czasie dodawania heptanokarboksyłanu neodymu jak i dwuchlorku etyloglinu. Uzyskany wstępnie przygotowany roztwór poddawano "starzeniu" pozostawiając go w temperaturze pokojowej na 2 tygodnie /384 godziny/.

Butadien-1,3 polimeryzowano w reaktorze stosując tok postępowania bardzo podobny do opisanego w przykładach I-V. I tak reaktor ogrzano do temperatury 50°C pod nadciśnieniem około $3,8 \times 10^5$ Pa. Następnie do reaktora lista wprowadzono 31 ml poddanego starzeniu wstępnie przygotowanego układu katalitycznego zawierającego neodym. W przykładach XXXIV i XXXV nie stosowano żadnego regulatora masy cząsteczkowej. Natomiast w przykładzie XXXVI zastosowano jako regulator masy cząsteczkowej 11,2% butenu-1 w stosunku do całkowitej ilości nienasyconych węglowodorów. Wyliczono, że ilość katalizatora wprowadzanego w każdej próbie odpowiadała około 2,6 mmHg wodorku dwuizobutyloglinu, 0,135 mmHg heptanokarboksyłanu neodymu i 0,135 mmHg dwuchlorku etyloglinu.

W tej serii prób temperaturę w zakresie $50 \pm 2^\circ\text{C}$ regulowano ręcznie zmieniając szybkość przepływu cieczy chłodzącej przez węzownicę chłodnicy, w której skraplały się pary butadienu, zwracane następnie do reaktora. Wyniki prób zestawiono w tablicy 6.

T a b l i c a 6

Przykład nr	Stężenie butenu-1 /%	Czas polimeryzacji / minuty /	Wydajność /%/	Lepkość Mooney'a ML-4
XXXIV	0	5	60	27
XXXV	0	13	89	62
XXXVI	11,2	18	80	74

Stwierdzono, że zaobserwowana szybkość polimeryzacji w przykładzie XXXVI, w którym polimeryzację przeprowadzono w obecności butenu-1, była nieznacznie mniejsza od szybkości polimeryzacji uzyskanej w przykładach XXXIV i XXXV. Z tego względu zdecydowano się na prowadzenie polimeryzacji w przykładzie XXXVI łącznie w ciągu 18 minut, przed jej zakończeniem. Polimeryzację w tej serii prób przerywano w sposób zamierzony po upływie określonego okresu czasu dodając 7 ml 2,4,6-tris/dwumetyloaminometylo/fenolu i 6,75 g dwubutylo-p-krezolu, które rozpuszczono w 200 g ciekłego butadienu i 5 ml izopropanolu.

Wyniki przeprowadzonych prób wykazują, że masy cząsteczkowe /lepkości Mooney'a/ polimerów otrzymanych przy zastosowaniu układu katalitycznego zawierającego neodym są zależne od stopnia przemiany i/lub czasu polimeryzacji. Wyniki te są odwrotne niż w przypadku polimeryzacji w masie z zastosowaniem układów katalitycznych zawierających nikiel, prowadzonej sposobem według wynalazku, gdyż przy ich użyciu uzyskuje się polimer o względnie ustalonej masie cząsteczkowej, nie zależącej od czasu polimeryzacji. Przykład XXXVI ilustruje fakt, że masy cząsteczkowej polibutadienu otrzymywanego metodą polimeryzacji w masie z zastosowaniem układu katalitycznego zawierającego neodym, nie można zmniejszać lub regulować poprzez dodawanie butenu-1. Tak więc nie jest możliwe wytwarzanie polimerów o tych samych masach cząsteczkowych i rozrzutach mas cząsteczkowych przy różnych stopniach przemiany, jeśli stosuje się układ katalityczny zawierający neodym /lub inny pierwiastek ziem rzadkich/ w ciągłej polimeryzacji samego butadienu-1,3 w masie. Możliwość wytwarzania takich polimerów jest bardzo ważna, gdyż posiadałyby one wówczas jednakowe lub odpowiednie właściwości przetwórcze i fizyczne. Jest to unikalna zaleta możliwa do uzyskania dzięki zastosowaniu układu katalitycznego zawierającego nikiel, stosowanego w sposobie według wynalazku, gdyż osiągać można wysokie stopnie przemiany, a równocześnie regulować można masy cząsteczkowe polimerów dzięki stosowaniu regulatora masy cząsteczkowej, takiego jak buten-1.

P r z y k ł a d y XXXVII-XXXIX. Przeprowadzono szereg prób stosując reaktor opisany w przykładach I-V, przy czym temperatura polimeryzacji wynosiła 60°C. Wstępnie przygotowane układy katalityczne otrzymywano w sposób podobny do opisanego w przykładach XXVIII-XXX, z tą różnicą, że w tej serii prób dodawano katalizator w większym stężeniu, a mianowicie w ilości odpowiadającej 0,80 mmHg TIBAL, 0,02 mmHg NiOct i 2,0 mmHg HF.Bu₂O.

Podstawową i najważniejszą różnicą w warunkach prowadzenia tej serii prób było to, że butadien-1,3 stosowany w przykładzie XXXIX nie był świeżo destylowany przed załadowaniem do reaktora. Analiza metodą chromatografii w fazie par próbki tego butadienu potwierdziła, że zawierał on około 3500 ppm 4-winylo-cykloheksenu-1 /dimeru butadienu/.

Doświadczenia w przykładach XXXVII i XXXVIII prowadzono w warunkach podobnych do warunków w przykładzie XXXIX z tą różnicą, że butadien był świeżo destylowany i zasadniczo nie zawierał dimeru butadienu.

Wyniki prób zestawiono w tablicy 7. Dzięki kombinacji butenu-1 i 4-winylocykloheksenu-1 występującej w przykładzie XXXIX następuje znaczne zmniejszenie masy cząsteczkowej do lepkości Mooney'a wynoszącej 65 w porównaniu z wartością 98, którą uzyskano w przypadku polimerów otrzymywanych w obecności jedynie butenu-1 jako środka przenoszącego łańcuch. Być może 4-winylocykloheksen-1 wywiera synergistyczne działanie na buten-1 jako regulator masy cząsteczkowej.

T a b l i c a 7

Przykład nr	Stężenie butenu-1 /% wagowe/	Czas polimeryzacji / minuty /	Stopień przemiany /%/	Lepkość Mooney'a	DSV /dl/g/
XXXVII	6,1	16,0	69	98	5,02
XXXVIII	6,2	6,5	46	98	4,3
XXXIX	6,0	5,5	71,5	65	2,75

Przykłady XL-XLV. Butadien wysuszono przepuszczając go w postaci pary przez kolumnę zawierającą siarczan wapniowy. Po 100 g butadienu wprowadzono do każdej z sześciu przedmuchanych suchym azotem wąskoszyjnych butelek o pojemności 960 ml zawierających mieszadła magnetyczne. Butelki zamknięto uszczelkami gumowymi i perforowanymi nakrętkami metalowymi. Do butadienu wstrzyknięto ciekły buten-1 poprzez uszczelkę gumową, stosując strzykawkę umocowaną w nakrętce. Ilość butenu-1 wprowadzoną do każdej z butelek podano w drugiej kolumnie w tabelicy 8.

Trzy składniki katalizatora wstrzykiwano przez uszczelki gumowe sposobem "in situ" w następującej kolejności: /1/ 0,5 ml 0,5 M roztworu trójetyloglinu w heksanie, /2/ 0,3 ml 0,05 M roztworu heptanokarboksylanu niklu lub naftenianu niklu w heksanie oraz /3/ 0,6 ml 0,5 M roztworu dwubutyloeteratu trójfluorku boru w pentanie. Zawartości tych butelek wytrząsano, a następnie umieszczono w łaźni wodnej o temperaturze 45°C na mieszadle magnetycznym. Mieszanie zatrzymano po około 15 minutach ze względu na dużą lepkość. Początkowo pojawiła się niewielka ilość nierozpuszczalnych stałych cząstek polimeru w monomerze /dwie fazy/, ale lepkość wzrastała raczej szybko i mogła się utworzyć jedynie faza pojedyncza.

Jest oczywiste, że butadien szybko dyfunduje poprzez polimer do katalizatora. Po około 1 godzinie polimeryzacji w butelkach znajdowała się stała masa polimeru spęczniego w pewnym stopniu nieprzereagowanym monomerem. Na powierzchni polimeru znajdowała się niewielka ilość /3 - 10 ml/ cieczy. 20 ml heksanu zawierającego 5% wagowo-objętościowych kwasu żywicznego i 2,6-dwu-tertbutylo-p-krezolu wstrzyknięto do polimerów otrzymywanych w przykładach XLII, XLIII i XLV po upływie jednej godziny, a do pozostałych trzech polimerów /przykłady XL, XLI i XLIV/ po upływie 2 godzin w celu zakończenia polimeryzacji. Polimery wysuszono na powietrzu pod zmniejszonym ciśnieniem w celu usunięcia niespolimeryzowanego butadienu, butenu-1, heksanu i pentanu. Wydajność polimerów, a także wskaźniki charakteryzujące masę cząsteczkową polimerów /lepkości Mooney'a i DSV/ podano w tabelicy 8.

T a b l i c a 8

Przykład nr	Stężenie butenu-1 /% wagowe/	Wydajność /%/	Lepkość Mooney'a	DSV /dl/g/	Zel /% wagowe/
XL	0	90	114	4,1	5
XLI	2,7	95	76	2,9	0
XLII	2,7	79	77	3,0	0
XLIII	5,6	80	52	2,6	0
XLIV	8,5	89	40	2,45	1
XLV	8,4	74	33	2,5	10

Wydajność uzyskana po 1 godzinie polimeryzacji wynosiła 74 - 80%, w porównaniu z wydajnością 89 - 95% uzyskiwaną po 2 godzinach. Stopień przemiany w tym zakresie nie wpływał ani na lepkości Mooney'a, ani na lepkości rozcieńczonych roztworów /należy porównać wyniki uzyskane w przykładzie XLI i w przykładzie XLII oraz wyniki uzyskane w przykładzie

XLIV i w przykładzie XLV, a ponadto polimery zasadniczo nie zawierały żeluz. Z drugiej strony należy zauważyć, że obydwie mierzone lepkości zmniejszają się ze wzrostem ilości wprowadzanego butenu-1.

P r z y k ł a d XLVI. W przykładzie tym zastosowano urządzenie reaktor-wytlaczarka zawierające dwa równoległe wały mieszające ustawione w układzie jeden nad drugim. Obydwa mieszadła o średnicy 10,2 cm zakotwiczone były za pomocą pary stożkowych łożysk oporowych i wchodziły do reaktora poprzez hydraulicznie ściskane uszczelnienia olejowe. Wały o długości 81 cm i 122 cm podzielone były na 4 obszary. Pierwszym obszarem był obszar transportu o długości 20 cm ze szczelnymi głębokimi zgarniakami na końcu każdego z mieszadeł, które efektywnie transportują materiał do przodu, od strony uszczelnienia olejowego ku strefie reakcyjnej. Drugi obszar stanowiła strefa reakcyjna o długości 53,3 cm, umożliwiająca transport tłokowy. Sekcja ta zawierała 21 łopatek o szerokości 2,54 cm zaklinowanych na wale, przy czym każda łopatka była zorientowana z przesunięciem poprzecznym o 15° w stosunku do łopatki poprzedniej. W efekcie takiej konstrukcji na każdym mieszadle występowała stopniowa pojedyncza linia śrubowa 360° wzdłuż całej strefy reakcyjnej o długości 53,3 cm. Trzeci obszar działający jako strefa transportu zawierał krótki głęboko żłobiony przelot o długości 7,6 cm. Transportował on wytwarzany polimer ze strefy reakcyjnej. Czwarty obszar działający jako strefa wyładowcza zawierał pojedynczy ślimak wyładowczy o długości 40,6 cm i średnicy 5,1 cm z płytkim pojedynczym przelotem o głębokości 0,23 cm. Ten pojedynczy ślimak połączony był bezpośrednio z wałem dolnego mieszadła. Wał górnego mieszadła przechodził przez region transportu, strefę reakcyjną i strefę transportu, ale nie dochodził do strefy wyładowczej.

Reaktor-wytlaczarka skonstruowany był w ten sposób, żeby mieszadła mogły ścierać polimer ze ścianek reaktora oraz z drugiego mieszadła. Sam reaktor obudowany jest dwukomorowym płaszczem, a trzeci płaszcz obejmuje pojedynczy ślimak wyładowczy. Dwa segmenty płaszcza reaktora są sprzężone i połączone z wymiennikiem ciepła chłodzonym lub ogrzewanym parą wodną, umożliwiającym regulację temperatury w zakresie od -4°C do 121°C . Urządzenie to jest wykorzystywane jedynie do ogrzewania w czasie rozruchu i do chłodzenia przy wyłączaniu. Płaszcz pojedynczego ślimaka połączony jest bezpośrednio ze źródłem zimna i wykazuje jedynie zdolność chłodzenia. Pewne chłodzenie jest niezbędne w czasie pracy w celu odprowadzenia ciepła powstającego w wyniku pracy mechanicznej wykonywanej przez pojedynczy ślimak wyładowczy w strefie wyładowczej. Objętość strefy reakcyjnej wynosi 6 litrów, z czego około 4 litry służą jako aktualna objętość robocza, a pozostałe 2 litry stanowią przestrzeń oparów w reaktorze. Urządzenie napędzane jest za pomocą napędu pasowego z regulacją prędkości, z silnika o mocy 7,4 kW. Pobór mocy wskazywany jest za pomocą szeregowo włączonego watomierza. Napęd umożliwia obroty z szybkością od 29 do 230 obrotów/minutę, choć konstrukcja ślimaka wyładowczego jest taka, że nie następuje wzrost zdolności produkcyjnej przy szybkościach większych od 70 obrotów/minutę.

Temperatura we wnętrzu mierzona jest w czterech punktach wzdłuż reaktora za pomocą termopar zamontowanych tak, że są one wpuszczone w wewnętrzne ścianki reaktora. Manometr zamontowany na kołnierzu głowicy umożliwia pomiar ciśnienia w wytłaczarce. Mechaniczny zawór kulowy zainstalowany jest na końcu strefy wyładowczej tak, aby otwór wylotowy można było dławić lub całkowicie zamknąć.

Kluczowym parametrem reaktora-wytlaczarki, stosowanego w tym przykładzie była jego zdolność do chłodzenia w wyniku odparowania, co umożliwiło odprowadzenie 1446,4 kJ ciepła wydzielonego na 1 kg wytworzonego polibutadienu /78,3 kJ/mol/. Tę zdolność chłodzącą uzyskuje się dzięki układowi deflegmacji, który stanowi pionowa chłodnica zainstalowana bezpośrednio nad strefą reakcyjną. Jej konstrukcja umożliwia skraplanie oparów i zawracanie ich do strefy reakcyjnej z szybkością równą szybkości ich tworzenia się.

Katalizator stosowany w tym przykładzie przygotowywano wstępnie w zbiorniku o pojemności 114 litrów, wyposażonym w mieszadło. Każdy ze składników katalizatora odważano i transportowano do zbiornika w metalowym cylindrze. Do zbiornika wprowadzono najpierw około 27,2 kg bezwodnego toluenu, a następnie wprowadzano do niego poszczególne składniki katalizatora w następującej kolejności: butadien-1,5 /jako środek wstępnie formujący/, trójetylo-

glin, heptanokarboksylan niklu i trójfluorek boru. Po dodaniu wszystkich składników katalizatora wprowadzono dodatkową ilość toluenu w celu doprowadzenia ostatecznego stężenia aktywnych składników katalizatora w toluenie do 2% wagowych. Stosunek molowy butadien/TEAL/NiOct/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wynosił 25/9,6/1,0/8,3. Mieszanie w reaktorze zawierającym roztwór katalizatora kontynuowano w czasie przyrządzania katalizatora, w czasie okresu starzenia oraz w czasie okresu stosowania katalizatora. Katalizator poddawano starzeniu w ciągu 24 godzin przed jego użyciem.

Reaktor-wytłaczarkę zastosowano do wytwarzania polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4 metodą ciągłą. Przeciętnie do reaktora-wytłaczarki wprowadzano w sposób ciągły 5,9 kg na godzinę czystego butadienu-1,3 zawierającego 1,5% butenu-1 w ciągu 25 godzin. Otrzymaną zawieszinę katalizatora wprowadzano do strefy zasilania reaktora-wytłaczarki z przeciętną szybkością 0,73 kg na godzinę tak, aby uzyskać założone stężenie wsadu katalizacyjnego 1,15 mmHg TEAL, 0,12 mmHg NiOct i 1,0 mmHg $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, przy całkowitym stężeniu katalizatora 0,246 phm. W strefie reakcyjnej utrzymywano temperaturę polimeryzacji $69 \pm 2^\circ\text{C}$.

Szybkość wytwarzania polimeru była stała, choć ograniczona uwarunkowaniami mechanicznymi do około 5,4 kg na godzinę. Oceniono, że czas przebywania w reaktorze-wytłaczarce wynosił 11 - 14 minut. Pomimo iż był to bardzo krótki czas reakcji, zawartość składników stałych w wytłoczonym produkcie wahała się w granicach 71 - 79%. Odpowiadało to stopniowi przemiany monomeru 87 - 97%. Analiza typowego produktu wytłaczanego wykazała, że toluen, nośnik katalizatora stanowi 58% węglowodorów w próbce, heksan, nośnik środka przerywającego polimeryzację i antyutleniacza, 32%, a butadien jedynie 8%. Z tego względu odpędzanie z parą wodną, a następnie odwadnianie i suszenie polimeru oraz suszenie nieprzereagowanego monomeru nie było konieczne. Niewielką ilość węglowodorów pozostających w polimerze usuwano przepuszczając go przez wytłaczarkę odgazowującą. W tabelicy 9 podano parametry procesu prowadzonego w sposób ciągły oraz właściwości produktu. W tabelicy tej σ oznacza odchylenie standardowe. DSV oznacza lepkość rozcieńczonego roztworu, ML - lepkość Mooney'a, phm - części na 100 części monomeru, a phr - części na 100 części produktu.

Polibutadien o ustalonej jakości wytwarzano ze stałą szybkością. Z tabelicy 9 wynika, że polimer o lepkości Mooney'a 56 wytwarzany był z odchyleniem standardowym zaledwie 3,9. Podobnie wydajność 5,2 kg/godzinę utrzymywano ze standardowym odchyleniem 0,2 kg/godzinę. Lepkość rozcieńczonego roztworu polimeru była nieco niska, ale była ustalona i wynosiła średnio 2,85 z odchyleniem standardowym 0,12.

T a b l i c a 9

Parametry procesu	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia	σ_n
1	2	3	4	5
Wydajność /kg/godzinę/	4,81	5,62	5,23	0,2
Stężenie butenu-1 /%/	-	-	1,5	-
Stężenie katalizatora /phm/	0,20	0,34	0,26	0,03
Stężenie środka przerywającego polimeryzację /phr/	0,69	1,86	1,30	0,27
Stężenie antyutleniacza /phr/	0,81	1,98	1,19	0,23
Średnia temperatura reaktora $^\circ\text{C}$ /	65	71,7	68,7	-
Nadciśnienie w reaktorze /kPa/	632,8	687,9	672,1	-
Szybkość ślimaka /obroty/minutę/	62	68	68	-
Czas przebywania /minuty/	10,7	13,6	12,0	0,55
Stopień przemiany butadienu /%/	87,3	97,3	92,3	-
Właściwości produktu				

c.d. Tablicy 9

1	2	3	4	5
Lepkość Mooney'a	46,0	65,0	56,0	3,9
DSV	2,68	3,09	2,85	0,12
Żel /%/	0,85	4,04	2,21	0,96
ML/DSV	17,2	21,1	19,7	-

W czasie 25 godzin pracy wytworzono 120,2 kg polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4, bez jakiegokolwiek zużycia pary wodnej. Właściwości fizyczne wytworzonego polimeru są równoważne właściwościom polibutadienu otrzymanego w roztworze z zastosowaniem tego samego katalizatora. Od strony mechanicznej zużycie mocy w reaktorze-wytlaczarce było bezpośrednio zależne od zarówno lepkości polimeru jak i wydajności. Przy wydajności 5,2 kg na godzinę polimeru o lepkości Mooney'a 56,5 i o podanej zawartości części stałych, zużycie mocy przez reaktor-wytlaczarkę wynosiło średnio 3,5 kW. Zużycie to odpowiada zużyciu energii około 0,66 kWh/kg polimeru lub zaledwie 30% maksymalnego obciążenia silnika o mocy 7,4 kW.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób polimeryzacji butadienu-1,3 w masie do polibutadienu o dużej zawartości wiązań cis-1,4 metodą ciągłą, w reaktorze-wytlaczarce w warunkach chłodzenia masy reakcyjnej przez odparowanie, ewentualnie przy użyciu środków pomocniczych, z n a m i e n n y t y m, że do reaktora wprowadza się butadien-1,3, katalizator zawierający związek glinoorganiczny będący trójetyloglinem lub trójizobutyloglinem, rozpuszczalny związek zawierający nikiel, będący heptanokarboksylenem niklu lub naftenianem niklu i związek zawierający fluor, będący dwubutyloeteratem lub dwuetyloeteratem trójfluorku boru albo dwubutyloeteratem fluorowodoru, przy czym stosunek molowy związku glinoorganicznego do rozpuszczalnego związku zawierającego nikiel wynosi od około 0,3 : 1 do około 300 : 1, stosunek molowy związku zawierającego fluor do rozpuszczalnego związku zawierającego nikiel wynosi od około 0,5 : 1 do około 200 : 1, a stosunek molowy związku zawierającego fluor do związku glinoorganicznego wynosi od około 0,4 : 1 do około 10 : 1, a także wprowadza się regulator masy cząsteczkowej, którym jest buten-1 i/lub 4-winylocykloheksen-1 i prowadzi się polimeryzację do uzyskania stopnia przemiany wynoszącego co najmniej 60% w warunkach chłodzenia przez odparowanie wystarczającego do utrzymania temperatury 10 - 130°C, przy czym czas przebywania reagentów wynosi od 15 sekund do 15 minut, po czym odprowadza się polibutadien o dużej zawartości wiązań cis-1,4.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że katalizator stosuje się w takiej ilości, że stosunek butadienu-1,3 do związku zawierającego nikiel wynosi od około 20 : 1 do około 30 : 1.

3. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że regulator masy cząsteczkowej stosuje się w ilości 0,005 - 20 części na 100 części butadienu-1,3.

4. Sposób według zastrz.3, z n a m i e n n y t y m, że regulator masy cząsteczkowej, a zwłaszcza buten-1, stosuje się w ilości 0,1 - 15 części na 100 części butadienu-1,3.

5. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się w temperaturze 20 - 100°C.

6. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się w temperaturze 35 - 85°C, a czas przebywania reagentów wynosi około 8 - 12 minut.

7. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się do uzyskania stopnia przemiany wynoszącego co najmniej 80%.

8. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się do uzyskania stopnia przemiany przewyższającego 90%.

9. Sposób według zastrz.1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się katalizator, w którym stosunek molowy związku glinoorganicznego do rozpuszczalnego związku zawierającego nikiel wynosi od około 2 : 1 do około 80 : 1, stosunek molowy związku zawierającego fluor do rozpuszczalnego związku zawierającego nikiel wynosi od około 3:1 do około 100:1, a stosunek molowy związku zawierającego fluor do związku glinoorganicznego wynosi od około 0,7 : 1 do około 7 : 1.